

Pyridingeruches gekocht, die Masse mit Wasser verdünnt, in der Hitze der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und schliesslich die Lösung durch Kochen mit Thierkohle grösstentheils entfärbt. Aus dem stark concentrirten Filtrat fiel die Schleimsäure beim 12stündigen Stehen krystallinisch aus. Sie wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und durch den Schmelzpunkt, welcher gegen  $213^{\circ}$  lag, identificirt. Die Ausbeute betrug 0.2 g. Dieses Resultat beweist besser als jede andere Reaction, dass die Taloschleimsäure mit der Schleimsäure stereoisomer ist.

Ueber die Configuration dieser Säuren habe ich mich bereits kurz geäussert <sup>1)</sup>. Ich werde die Frage später ausführlicher behandeln.

Ferner bemerke ich, dass die gleichen Versuche mit der Arabonsäure und Xylonsäure in Angriff genommen sind und zu neuen Pentonsäuren resp. Pentosen führen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den HHrn. Dr. Gustav Heller und Dr. Oscar Piloty für die werthvolle Hülfe, welche sie bei dieser recht mühevollen Arbeit leisteten, besten Dank zu sagen.

---

**589. Spencer Umfreville Pickering: Die Theorie von der chemischen Residual-Affinität als Erklärung für die physikalische Natur der Lösungen.**

(Eingegangen am 4. November.)

Das ungeheure Anwachsen der Arbeiten, welche in letzter Zeit ausgeführt sind und welche sich mit dem Verhalten der Lösungen beschäftigen, hat bewirkt, dass eine Menge von Thatsachen von der höchsten Wichtigkeit zu Tage gefördert worden ist, wodurch eine tiefgreifende Umgestaltung unserer Anschauungen über den Zustand, in welchem eine Substanz in Lösung existirt, nothwendig geworden ist. Man hat gefunden, dass das physikalische Verhalten von schwachen Lösungen in der grossen Mehrzahl der Fälle nahezu unabhängig ist von der Natur der gelösten Substanz, und van't Hoff hat des Weiteren gezeigt, dass wir eine Erklärung für diese Unabhängigkeit erhalten und auch den Werth mehrerer physikalischer Eigenschaften berechnen können, wenn wir die gelöste Substanz als in gasförmigem Zustand befindlich betrachten und als ebenso unabhängig von jeder

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1841.

Behinderung Seitens des Lösungsmittels, wie ein Gas unbehindert ist durch den Raum, welchen es erfüllt. Unsere Vorstellungen über die Freiheit einer gelösten Substanz erstrecken sich jedoch noch weiter, denn betreffs der Elektrolyte kann die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch nur dadurch hergestellt werden, dass wir die Elektrolyte als in ihre Ionen dissociirt ansehen. Ohne auf die Frage einzugehen, in wie weit die Correction, welche man ausführt auf Grund der angenommenen Dissociation in Ionen, wie sie durch die elektrische Leitfähigkeit gemessen wird, eine Uebereinstimmung hervorruft, welche hinreichend gut und ausgedehnt ist, um uns zu berechtigen, die daraus gezogenen Schlüsse zu acceptiren, so wird doch Niemand leugnen, dass sie in einer grossen Zahl von Fällen hinreichend gut ist, um zu beweisen, dass in der Methode ihrer Anwendung viel Wahrheit enthalten sein muss.

Auf der anderen Seite macht, wie Prof. Fitzgerald bemerkt, die Annahme von dem Zustandekommen einer Lösung ohne jede chemische Einwirkung zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel den Eindruck wie eine Aufführung von Hamlet mit Auslassung der Titelrolle. Wir beobachteten eine Entwicklung von Wärme (selbst wenn die gelöste Substanz in einem gasförmigen Nicht-elektrolyten besteht), Contraction (selbst in Fällen, wo das Eintreten einer Dissociation angenommen wird), Veränderung des Aussehens und jedes andere Symptom, welches eine chemische Veränderung anzeigt; wir wissen, dass das Lösungsmittel nicht ein indifferentes Factor bei der Einwirkung ist, welcher nur die Rolle des Raumes spielt, in welchem sich die gelöste Substanz in Moleküle oder Ionen aufzuspalten vermag, denn verschiedene Lösungsmittel erzeugen verschiedene Wirkungen, und die Ausbreitung der meisten Substanzen auf einen hinreichend grossen Raum wird dieselben nicht dazu veranlassen, gasförmigen Zustand anzunehmen. Es sind uns viele Tausend bestimmter Verbindungen bekannt, welche sich aus einem löslichen Körper und derjenigen Substanz, in welcher derselbe löslich ist, zusammensetzen, und wir können kaum annehmen, dass die Wirkung einer grösseren Menge der lösenden Substanz auf diese Verbindungen in einer Zersetzung derselben in ihre Componenten bestehen sollte, selbst wenn wir keinen thatsächlichen Beweis dafür hätten, dass solche Verbindungen wirklich in Lösungen existiren.

Die Dissociationshypothese giebt keine Erklärung dafür, warum ein Elektrolyt sich beim Hinzubringen von Wasser in seine Componenten aufspalten sollte, es sei denn, dass dies eine Folge der Affinität jener Componenten für die elektrischen Ladungen sei, mit welchen sie, wie man annimmt, sich verbinden sollen; dies setzt aber nothwendiger Weise die Präexistenz von Ladungen voraus, welche zugegebener Maassen nicht vorhanden sind, ehe die beiden Substanzen

gemischt werden, und es erfordert ferner die Annahme, dass zwei Atome, welche mit einander entgegengesetzten Elektricitäten geladen sind, weniger fest mit einander verbunden sind, als sie es ohne jede elektrische Ladung waren. Es wird überdies den Energievorgängen, welche eine Auflösung begleiten, durchaus nicht Rechnung getragen. Die Dissociation eines Elektrolyten ist, glaube ich, der genannten Theorie gemäss das einzige Resultat seiner Auflösung; nun hören wir aber, dass die Dissociation oft von einer Wärmeabsorption begleitet wird (Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. IV, 105) und zwar gerade in einigen von den Fällen, wo die Auflösung von einer Wärmeentwicklung begleitet wird <sup>1)</sup>).

Es ist wahr, dass van der Waal's neuerliche Schlussfolgerung — dass die gelösten Moleküle oder Ionen sich unter Freiwerden einer beträchtlichen Wärmemenge mit dem Lösungsmittel verbänden <sup>2)</sup> — einige von den jetzigen Einwürfen entfernt, gleichzeitig aber muss eine solche Schlussfolgerung die physikalische Theorie der Lösung in einer Weise modificiren, dass sie kaum wiederzuerkennen ist, denn sie leugnet vollständig die Vorstellung freier Moleküle und freier Ionen.

Ohne weiter über diese theoretischen Einwürfe zu discutiren, halte ich es für angemessen, an die Thatsache zu erinnern, dass wenn man diese Theorie einer Prüfung durch directe Versuche unterwirft, Versuche, welche auf eben den Erscheinungen basirt sind, die ihre Existenz beweisen sollen, eine unzweideutig gegen die Theorie ausfallende Entscheidung erhalten wird. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels, welche hervorgerufen wird, wenn eine schwache wässrige Lösung eines Körpers wie Schwefelsäure demselben zugesetzt wird, lehrt uns, dass diese wässrige Lösung nicht aus mehr, sondern aus weniger wirksamen Einheiten besteht als das Wasser und die Säure gesondert <sup>3)</sup>).

Wenn man nun diesen Conflict der Beweise, welcher vorhanden ist, betrachtet, so müssen alle Anschauungen, welche dazu beizutragen vermögen, diese zwei Theorien von der Natur der Lösung, welche

---

<sup>1)</sup> In vielen anderen Fällen wird angenommen, dass die Dissociation von einer Wärmeentwicklung begleitet sei; Arrhenius meint, dass dies nicht unwahrscheinlich sei, und zwar aus dem Grunde, weil  $2\text{O}_3$  sich unter Wärmeentwicklung in  $3\text{O}_2$  verwandelt. Die Analogie scheint mir eine sehr schwache zu sein, denn im einen Falle haben wir die vorausgesetzte Trennung der Atome von einander, während im anderen Falle einfach eine Neuordnung der Atome stattfindet, indem jedes derselben sich mit einem anderen vereinigt und zwar ebenso fest (oder vielleicht noch fester), als sie vor dieser Veränderung verbunden waren.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie VIII, 188 — 222.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 1579, 3317.

sich auf die entgegengesetzten Theile dieser Beweisführung gründen, mit einander zu versöhnen, willkommen sein, selbst wenn sie bis jetzt nur in einer rohen Form zum Ausdruck gebracht werden können. Wenige werden daran zweifeln, dass eine solche Versöhnung möglich ist, und ich glaube, dass dieselbe durch eine geeignete Betrachtung und Ausdehnung der Theorie von der Residualaffinität erreicht werden kann.

Als ich zuerst die Gründe für meine Ansicht entwickelte, dass die meisten einfachen Moleküle mit einem gewissen Werth von ungesättigter Verbindungsfähigkeit begabt seien, durch welche andere Moleküle an dieselben gefesselt werden können, sprach ich von »Residualvalenz« in Fällen, wo der Ausdruck »Residualaffinität« allein hätte gebraucht werden müssen <sup>1)</sup>, und ich glaube jetzt mehr denn je, dass der streng dynamische Sinn, welchen ich auf Grund späterer Studien über die thermischen Erscheinungen bei der Neutralisation und anderer Thatsachen dem Begriff Affinität beizulegen veranlasst wurde, derjenige Sinn ist, in dem dieser Ausdruck verstanden werden sollte; so betrachte ich die Arbeit, welche bei der vollständigen Sättigung jeder Affinitätseinheit oder jeder Valenz geleistet wird, als eine constante Grösse <sup>2)</sup>. Anstatt aber die verschiedenen Affinitätseinheiten der Atome je nach der Natur dieser Atome als ein wenig grösser oder kleiner als die Einheit anzusehen, wie ich das ursprünglich that, so bin ich jetzt geneigt, sie alle als genau gleiche Einheiten aufzufassen und die Residualaffinität als eine Folge unvollständiger Sättigung der ganzen Affinität, welche die Atome besitzen, zu betrachten <sup>3)</sup>. Wenn man diesen Gedanken mit der dynamischen Auffassung der Affinität combinirt, so entsteht mehr als nur eine Aenderung der Bezeichnung, denn es schliesst die Thatsache ein, dass der Verlust an potentieller Energie, welcher sich bei der vollständigen Sättigung irgend einer Affinitätseinheit ergibt, unabhängig ist von der Natur der betreffenden Atome. Viele wichtige Thatsachen lassen sich unter diesem Gesichtspunkt in einfacher Weise erklären; ich will unter ihnen die folgenden anführen.

1. Die Differenz zwischen den Bildungswärmen der Chloride des Kaliums und Natriums in schwacher Lösung — in welchem Zustande meiner Ansicht nach die gesammte Residualaffinität der die Salze bildenden Atome vollständig gesättigt ist — ist dieselbe wie die zwischen den Bildungswärmen irgend welcher anderen Salze dieser Metalle, und zwar besitzt diese Differenz eine so geringe Grösse, dass man sie sehr wohl als eine Folge der verschiedenen

<sup>1)</sup> Atomic Valency 1886, und Chem. Soc. Proc. Dec. 3, 1885.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 23, 110. Chem. Soc. Trans. 1887, 597.

<sup>3)</sup> loc. cit., S. 596.

Constitution der zwei Metalle im festen Zustande ansehen kann. Eine ähnliche Betrachtung lässt sich bei irgend einem anderen Paar von Metallen und auch bei jedem beliebigen Paar von Nichtmetallen anstellen <sup>1)</sup>).

2. Der beständige Austausch, welcher, wie wir annehmen müssen, zwischen den Ionen von Salzen in Lösung stattfindet (Williamson's Theorie), könnte kaum zu Stande kommen, wenn nicht die Bildungswärmen der vorhandenen Salzmoleküle gleich oder doch nahezu gleich wären.

3. Eine Base vertheilt sich auf zwei Säuren in Verhältnissen, welche, so gut sich das aus Bestimmungen, die unter unvollkommenen Bedingungen ausgeführt sind, ermitteln lässt, allein bestimmt werden durch die relativen Mengen der vorhandenen Säuren <sup>2)</sup>).

Die Thatsachen, welche ich ursprünglich als Stütze für meine Ansichten über die Residualaffinität anführte, waren, wie ich hier erwähnen will, durchaus verschieden von den oben aufgezählten und auch verschieden von der Mehrzahl derjenigen Thatsachen, deren Erklärung auf den folgenden Seiten versucht wird; man muss sich also vergegenwärtigen, dass die hier gegebenen Argumente keineswegs die einzigen sind, welche sich zu Gunsten solcher Anschauungen anführen lassen.

Die Annahme von der Existenz der Residualaffinität gründet sich auf die Vorstellung, dass die Affinitätseinheiten, mit welchen die Atome begabt sind, bis zu einem gewissen Grade theilbar sind, und als eine Folgerung davon müssen wir auch die ungleiche Vertheilung der Affinität eines mehrwerthigen Atoms unter die anderen Atome, mit welchen es verbunden sein mag, zugeben; so sind also zum Beispiel die Energien, mit denen in dem Molekül AgOH das Silber und der Wasserstoff an den Sauerstoff gebunden sind, nicht nothwendig gleich. Des Weiteren müssen wir auch zugeben, dass die Energie, mit welcher zwei beliebige Atome in einem Molekül miteinander vereinigt sind, beeinflusst wird nicht nur durch die Anwesenheit und die Natur anderer Atome im Molekül, sondern auch durch die Sättigung der

<sup>1)</sup> Es ist dies nur eine andere Art, um die Constanz des Werthes der Neutralisationswärme auszudrücken (Chem. Soc. Trans. 1887, 599).

<sup>2)</sup> Siehe Chem. Soc. Trans. 1889, 26. Das einzige Beispiel, welches mir zur Zeit, als ich dieses schrieb, als Ausnahme erschien, war Phosphorsäure; da sich aber ohne Zweifel das saure Phosphat bildet, wie im analogen Fall aus der Schwefelsäure das saure Sulfat entsteht, so hätte man drei statt eines Aequivalentes anwenden müssen, und der für die »Avidität« gefundene Werth wäre dann 75 statt 25 gewesen, ein Werth, der, bei Erwägung der in diesem complicirten Falle hervortretenden Unsicherheiten, so nahe an 100 liegt, als man vernünftiger Weise erwarten kann.

Residualaffinität des Moleküls durch dessen Vereinigung mit anderen Molekülen, wobei sogenannte moleculare Verbindungen mit denselben entstehen <sup>1)</sup>.

Ich halte auch meine ursprüngliche Annahme aufrecht, dass die Beständigkeit eines Moleküls abhängen muss nicht nur von dem Grade, in welchem die Affinität der dasselbe bildenden Atome gesättigt ist, sondern auch von der symmetrischen Vertheilung der Affinitäten zwischen den verschiedenen vorhandenen Atomen <sup>2)</sup>, denn eine ungleiche Vertheilung schliesst die Existenz einiger Bindungen von einem geringeren Grad von Festigkeit ein als diejenige, welche vorhanden ist in Fällen, wo die Vertheilung eine gleichmässige ist, und die Stärke der Verbindung würde, wenn ich mich so ausdrücken darf, so sein wie bei einem Tau dessen schwächste Stelle.

Alle diese Vorstellungen lassen sich dem Verständniss näher bringen durch den bekannten Gedanken, die Affinität eines Atoms sei in gewissem Sinne analog der Ladung eines elektrisirten Körpers, die Ladungen jedoch seien von den Atomen untrennbar und besässen ohne Unterschied eine Anziehungskraft für einander. Die unveräusserliche Natur der Ladungen mag davon herrühren, dass die Atome daran verhindert werden, sich einander so weit zu nähern, um eine Entladung zu ermöglichen, dadurch, dass eine nur auf sehr geringe Entfernung hin wirksame Repulsivkraft, welche ähnlich oder identisch sein kann mit derjenigen Kraft, welche die Elasticität erzeugt, sich äussert. Man muss sich daran erinnern, dass eine solche Kraft identisch sein kann mit derjenigen, welche auf grössere Entfernungen hin die anziehende Gravitation verursacht <sup>3)</sup>. Jedes Atom stellt sich also als mit ein, zwei, drei etc. solcher einheitlicher Ladungen begabt dar, entsprechend der früheren Bezeichnung Monade, Diade, Triade etc. Wenn zwei Atome sich mit einander verbinden, so werden ihre Affinitätsladungen nach denjenigen Theilen der Atome hingezogen werden, welche einander am nächsten sind, und die Grösse der Ladung, welche auf den gegenüberliegenden Seiten zurückbleibt, wird die Residualaffinität des Moleküls darstellen; die Grösse dieser Kraft und mithin auch die Energie, mit welcher die Atome verbunden sind, wird wie bei elektrischen Ladungen auf Massen von Materie abhängig sein von der Beweglichkeit der Ladungen auf der Materie und also von der Natur der Materie beider in Betracht kommenden Substanzen. Die Neutralisation der rückständigen Ladungen durch Annäherung von anderen Molekülen, auf welche sie wirken können

<sup>1)</sup> Siehe Atomic Valency, S. 4 und 10.

<sup>2)</sup> loc. cit., S. 11.

<sup>3)</sup> Vergl. Rücker, Chem. Soc. Trans. 1888, 222, sowie die hier angezogene Abhandlung.

und die auf sie wirken können, wird eine Verminderung der Grösse der Ladungen auf den einander gegenüberliegenden Seiten der zwei Atome zur Folge haben, d. h. sie wird die Energie vermindern, mit welcher die Atome zusammengehalten werden, und diese Verminderung kann sich so lange fortsetzen, bis die Ladungen auf jedem Theile der Atome gleichmässig vertheilt sind.

Man ist sogar berechtigt anzunehmen, dass eine positive Neigung zur gleichmässigen Vertheilung vorhanden ist, in Folge von Ursachen, welche noch stärker wirken als die oben erwähnte vergrösserte Beständigkeit. Die Affinitätsladungen müssen angesehen werden als mit einer Kraft begabt, welche gleichwerthig ist einer Anziehung für die die Atome bildende Materie, da sie sonst nicht an den Atomen haften würden, und wenn diese Ladungen irgend welchen Raum einnehmen, so müsste eine gleichmässige Vertheilung derselben über das Atom hin die Folge sein, vorausgesetzt, dass diese Anziehungskraft gross genug wäre im Vergleich mit der Anziehung der verschiedenen Theile der Ladungen zu einander. Man kann sich sogar vorstellen, dass Ladungen, welche eine Anziehungskraft für einander besitzen auf Entfernungen hin, wie diejenigen, welche aneinandergelagerte Atome von einander trennen, einander abstossen können, wenn sie durch die viel kleineren Zwischenräume getrennt sind, welche zwischen den verschiedenen Theilen derselben Ladung auf einem und demselben Atome liegen; und eine gegenseitige Abstossung der verschiedenen Theile der Ladungen würde natürlich eine gleichmässige Vertheilung derselben zur Folge haben. Die Voraussetzung eines Uebergangs von Anziehung in Abstossung bezüglich der Ladungen bei Verminderung der Entfernungen zwischen denselben wäre ähnlich der oben angedeuteten Annahme, welche bezüglich der Materie gemacht wurde. Wir müssen jedoch stets dessen eingedenk bleiben, dass unsere Vorstellung von einem geladenen Atom wahrscheinlich nur eine sehr grobe Art und Weise ist, um einen besonderen Zustand der Materie, welche das Atom bildet, oder des Aethers in seiner Umgebung auszudrücken.

Bei den entwickelten Ansichten über die bewegliche und theilbare Natur der Affinitätsladungen mag es auf den ersten Blick schwierig erscheinen, zu erklären, warum ein Atom mit, sagen wir, zwei Einheiten der Ladung (eine Dyade) sich unter Bildung einer stabilen, aber nicht ganz gesättigten Verbindung mit nur zwei einwerthigen Atomen oder mit einer einzigen Dyade verbindet, anstatt sich mit einer grösseren Anzahl zu vereinigen und sich vollständig zu sättigen. Die Erklärung hierfür ist jedoch nicht sehr schwer. Nehmen wir an, ein Sauerstoffatom verbinde sich in dieser Weise mit einer grossen Zahl von Wasserstoffatomen, so würde sich jedes von den letzteren nothwendiger Weise in einem sehr ungesättigten Zustande befinden

und würde sich daher mit seinen Nachbaratomen unter Bildung von Wasserstoffmolekülen vereinigen, so dass die Affinität des Sauerstoffatoms nur durch die Residualaffinität dieser Wasserstoffmoleküle gesättigt werden könnte. Da dieses Residuum an Quantität nur gering ist, so könnte sich niemals eine hinreichende Anzahl solcher Moleküle nahe genug an das Sauerstoffatom gruppieren, um dessen ganze Affinität zu sättigen, und das System würde daher ungesättigt und unbeständig sein. Aus einem ähnlichen Grunde bestehen die beständigen Moleküle eines elementaren Körpers in der Regel aus zwei oder einer nicht viel grösseren Zahl von Atomen.

In meiner früheren Mittheilung sprach ich die Ansicht aus, die Affinität oder die Ladungen der Atome besässen in verschiedenen Fällen eine Polarität von entgegengesetzter Gattung, welche zwar nicht hinreichend ausgesprochen sei, um das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Atomen, die mit Ladungen von entgegengesetztem Charakter behaftet sind, zu verhindern, die jedoch hinreiche, um den verschiedenen Graden von Begierde, mit der verschiedene Atome sich mit einander vereinigen, Rechnung zu tragen<sup>1)</sup>. Obgleich eine solche Vorstellung keine grösseren Voraussetzungen verlangt, als diejenigen, welche von der Dissociationstheorie gefordert werden — nach welcher die elektrischen Ladungen, mit denen die einen Elektrolyten zusammensetzenden Atome im Zustande der Lösung versehen werden sollen, verschieden und sogar entgegenwirkend der chemischen Affinität der Atome sind — so neige ich doch zu der Ansicht hin, dass diese Vorstellung überflüssig sei und dass die scheinbare Polarität vollständig erklärt werden kann durch die verschiedenen Grade der Beweglichkeit der Affinitätsladungen auf den verschiedenen Erscheinungsformen der Materie, welche die Atome zusammensetzt. Da die Annahme dieser Beweglichkeit durch die Natur der Materie beeinflusst wird, so liegt darin keineswegs die Idee, dass der Materie oder ihren Ladungen irgend welche neue oder specielle Eigenschaften beigelegt werden, sondern es ist damit nur gesagt, dass die verschiedenen Formen der Materie sich von einander unterscheiden, möglicher Weise sogar nur in der verschiedenen Gestaltung der kleinsten Theilchen, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Es leuchtet ein, dass dieselbe Verschiedenheit der Beweglichkeit der Affinitätsladung, welche die scheinbare Polarität der Atome gegen einander erklärt, ebenso auch der scheinbaren Polarität derselben gegenüber einer äusseren Kraft wie z. B. einer geladenen Elektrode Rechnung trägt.

Wir wenden uns nun zu der Frage, welchen Werth die entwickelten Ansichten zur Erlangung einer Einsicht in die Natur einer Lösung haben.

---

<sup>1)</sup> Atomic Valency, S. 7.



Die Untersuchung über Lösungen hat in jedem Falle, der vollständig durchgeforscht war, das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten und Richtungswechseln der Krümmung gezeigt, welche die Existenz von Hydraten oder ähnlichen Verbindungen von sehr complicirter Zusammensetzung anzeigen, und dies sowohl bei Nichtelectrolyten als auch bei Electrolyten <sup>1)</sup>; und ich muss auch jetzt noch eine Ansicht aufrecht erhalten, welche ich vor mehreren Jahren ausgesprochen habe <sup>2)</sup>, dass wir nämlich, so lange der Beweis für das Gegentheil nicht erbracht ist, alle jene Wasser- etc. Moleküle, welche in einem Hydrate oder einer ähnlichen Verbindung vorhanden sind und die sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Salzes etc. befinden, als mit dem Salze in dem gleichen Grade verbunden ansehen müssen, selbst in den Fällen, wo niedere Hydrate von grosser Beständigkeit bekannt sind. So haben wir z. B. keine Ursache, das Hydrat  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  als eine Verbindung eines beständigeren Hydrats, etwa  $\text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  mit weiteren 4 Molekülen Wasser anzusehen, sondern als eine Verbindung von  $\text{CaCl}_2$  mit sechs in vollständig gleichem Zustande befindlichen Wassermolekülen. Bei Hydraten, wo die Zahl der vorhandenen Wassermoleküle zu gross ist, als dass man annehmen könnte, sie befänden sich alle in unmittelbarer Nachbarschaft des Salzmoleküls, werden ohne Zweifel diejenigen, welche dem letzteren nahe sind, fester gehalten werden als die, welche sich in grösserer Entfernung befinden, und es lässt sich durch die Annahme einer inductiven Wirkung seitens der Affinitätsladungen etwa ähnlich wie die inductive Wirkung einer elektrischen Ladung leicht verständlich machen, wie ein Molekül einer gelösten Substanz eine viel grössere Zahl von Molekülen des Lösungsmittels an sich fesseln kann, als in tatsächlicher Berührung mit demselben sein können. Nimmt man z. B. an, das Salzmolekül ziehe die Ladung auf einem Theile der Bestandtheile eines Wassermoleküls, sagen wir diejenige auf den Wasserstoffatomen, an sich heran, so werden diese Atome weniger fest mit dem Sauerstoffatom verbunden sein, das mit ihnen vereinigt ist, und dieses Sauerstoffatom wird folglich eine grössere als die normale Residualaffinität zur Geltung bringen, es wird mithin mit mehr als seiner normalen Kraft den Wasserstoff des ihm zunächst befindlichen Wassermoleküls an sich ziehen; dieses Molekül wird dann in gleicher Weise, wengleich in geringerem Grade, beeinflusst werden und so fort durch viele auf einander folgende Schichten von Wassermolekülen.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Anordnung der Moleküle des Lösungsmittels um ein Molekül der gelösten Substanz als Mittel-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Trans. 1890, 65, 331. Phil. Mag. 29, 427. Die meisten dieser Resultate sind noch nicht publicirt.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Trans. 1886, 412.

punkt wahrscheinlich nicht eher erreicht wird, als bis die Menge der letzteren so weit verringert ist, dass die von derselben vorhandenen einzelnen Moleküle sich ausserhalb der Sphäre ihrer gegenseitigen Anziehung befinden; bei stärkeren Lösungen könnten sich complexe Aggregate bilden, welche mehr als ein Molekül der gelösten Substanz enthalten und vielleicht aus verschiedenen Hydraten bestehen, die in bestimmten Verhältnissen mit einander verbunden sind, wir können daher nicht erwarten, dass die Anzahl der Wassermoleküle in diesen verhältnissmässig niedrigen Hydraten nothwendigerweise mit dem übereinstimmen werde, was wir finden würden, wenn sie um ein einzelnes Molekül der gelösten Substanz herumgruppirt wären.

Wenn wir fürs erste der Einfachheit wegen den Gedanken bei Seite lassen, dass die Sättigung der Residualaffinität eines gelösten Moleküls durch seine Vereinigung mit Molekülen des Lösungsmittels die Verbindung zwischen den dasselbe bildenden Atomen lockern muss, so ist es ersichtlich, dass irgend ein Molekül, welches mit einer grossen Zahl rings um dasselbe gelagerter Moleküle des Lösungsmittels verbunden ist, von denselben in jeder Richtung gleichmässig angezogen wird, und da die Grösse der Kraft, welche auf dasselbe von jedem einzelnen Lösungsmittelmolekül ausgeübt wird, sehr gering sein muss, so wird das Centralmolekül im Stande sein, sich mit einer nur sehr geringen Störung des Gleichgewichts der Kräfte aus einer gegebenen Lage zu entfernen, zumal da jedes Molekül des Lösungsmittels, von welchem es sich bei der Fortbewegung lostrennt, sogleich seinen Platz durch andere gleiche Moleküle ersetzen wird, da ja von denselben in Folge der beständigen Loslösung und Wiedervereinigung Ersatz im Ueberfluss in der Lösung vorhanden ist. So wird also, in welche neue Lage sich auch das Centralmolekül begeben mag, der status quo ante sofort wieder hergestellt werden, und das Molekül wird sich folglich fast ganz unbehindert durch die Gegenwart des Lösungsmittels bewegen können und wird fast ebenso frei sein, als ob es sich in gasförmigem Zustande befände. Wir erhalten hierdurch sofort eine Erklärung dafür, warum die Anwendung der gewöhnlichen Gasgesetze auf schwache Lösungen sehr annähernd richtige Resultate liefert; wir müssen in der That erwarten, dass sie nicht ganz richtig ausfallen, denn eine gewisse bestimmte Zahl von Lösungsmittelmolekülen wird zu einer mehr symmetrischen Anordnung um das Centralmolekül befähigt sein als andere, solche Anordnungen (bestimmte Hydrate) werden beständiger sein als andere und die Neigung solche zu bilden kann eine merkliche Wirkung auf die Regelmässigkeit der Resultate haben; kleine Unregelmässigkeiten dieser Art sind aber gerade das, was wir bei denjenigen schwachen Lösungen, welche vollständig untersucht worden sind, finden.

Es leuchtet ein, dass die gleichsam gasähnliche Freiheit des Moleküls, welche abhängig ist von seiner Verbindung mit dem Lösungsmittel, nur so lange bestehen bleiben kann, als dasselbe sich in dem Lösungsmittel befindet, und nicht die Möglichkeit zulässt, dass es die Flüssigkeit verlässt, oder dass es einen nach aussen gerichteten Gasdruck ausübt; und aus demselben Grunde würde es für ein solches Molekül unmöglich sein, irgend einen Spalt zu passiren, welcher so eng wäre, dass er ihm nicht gestattete, so viele Moleküle des Lösungsmittels als es in der Lösung gebunden hielt, festzuhalten, denn um durch den Spalt hindurchzugehen, müsste es sich von einigen derselben losrennen, ohne dass die Möglichkeit vorhanden wäre, dass deren Stellen durch andere ähnliche Moleküle ersetzt würden. Dies giebt uns eine Erklärung für die Wirkungsart halbdurchlässiger Diaphragmen und für all die Erscheinungen des osmotischen Druckes. Es sei bemerkt, dass das Wasser auf der anderen Seite des Diaphragmas ohne Schwierigkeit durch die Spalten hindurchgehen kann, selbst wenn die Molecularaggregate, aus welchen es sich zusammensetzt, ebenso gross wären als diejenigen der Hydrate der Salze u. s. w., denn diese Aggregate sind, wie ich glaube, in beständiger Dissociation in kleinere Gruppen und selbst in Fundamentalmoleküle begriffen, und jedes solche Molekül würde, wenn er sich in den Zwischenräumen des Diaphragmas befindet, mehr bestrebt sein sich in der Richtung nach der Salzlösung hin als nach dem Wasser hin fortzubewegen, denn die Anziehungskraft, welche auf der einen Seite von der Lösung auf dasselbe ausgeübt wird, ist natürlich grösser als diejenige, welche das reine Wasser auf der andern Seite bewirkt.

Die entwickelten Ansichten beseitigen eine Schwierigkeit, welche nach der gewöhnlichen für den osmotischen Druck gegebenen Erklärung besteht, nämlich warum das Wasser, welches, wie die Anhänger der physikalischen Theorie zuzugeben scheinen <sup>1)</sup>, aus Aggregaten der Fundamentalmoleküle besteht oder doch solche enthält, viel leichter das Diaphragma passirt als die gelöste Substanz, obgleich diese letztere nur in der Form von Fundamentalmolekülen vorhanden ist und diese Fundamentalmoleküle überdies als unverbunden mit dem Wasser, in dem sie gelöst sind, und mithin auch unbehindert durch dasselbe dargestellt werden.

Ich verdanke meinem Freunde, Hrn. E. H. Hayes, die Anregung zu einem Versuch, welcher endgültig zu Gunsten der oben gegebenen Erklärung des osmotischen Druckes und gegen die gewöhnlich angenommene Auslegung entscheidet. Eine Lösung von Alkohol in Wasser (57 pCt.) wurde in ein poröses Gefäss gebracht und dieses in Wasser

<sup>1)</sup> Arrhenius, diese Berichte XXIV, 227.

gestellt; es zeigte sich, dass das Wasser in die Lösung eintrat. Das poröse Gefäss mit der Lösung wurde darauf in Alkohol getaucht und ich fand, dass der Alkohol in die Lösung eindrang. Das poröse Gefäss war also sowohl für Wasser als auch für Alkohol durchlässig, nicht aber für eine Mischung beider Flüssigkeiten; eine solche Mischung muss daher aus grösseren Molekülen bestehen als jede der reinen Flüssigkeiten, und diesem Umstande muss die Existenz des osmotischen Druckes zugeschrieben werden, nicht aber der Undurchlässigkeit des Diaphragmas für die gelöste Substanz, wie man bisher angenommen hat. Ich habe bis jetzt nur einige wenige vorläufige Versuche angestellt, sie lassen aber keinen Zweifel über die in Rede stehende Thatsache. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass nicht jede Lösung nothwendig endgültige Resultate liefern muss; denn jede Lösung enthält meiner Meinung nach eine gewisse Zahl von durch Dissociation entstandenen freien Molekülen, und das Vorhandensein derselben kann die Resultate compliciren, indem es eine Gegendiffusion aus dem porösen Gefäss hinaus hervorruft, welche vielleicht hinreicht, um die Diffusion in das Gefäss hinein zu maskiren.

In einem Falle, wo die Atome der gelösten Substanz ein beträchtliches Quantum von Residualaffinität besitzen, wird die Action und Reaction zwischen ihnen und den Lösungsmittelmolekülen in jeder Beziehung verhältnissmässig gross sein, und es werden folglich die Theile der gesammten Ladungen, welche für die Vereinigung der componirenden Atome verbraucht werden, verringert werden, und im äussersten Falle können sie bis zur möglichst niedrigen Grenze reducirt werden, das heisst, bis der Werth der Affinität, welcher zum Zusammenhalten der Atome verbraucht wird, gleich ist demjenigen, welcher dazu dient, die Lösungsmittelmoleküle an diese Atome zu fesseln, bis also thatsächlich eine gleichmässige Vertheilung der Affinitätsladungen über die Oberflächen der Atome hin vorhanden ist. Wenn ferner, wie mir das wahrscheinlich scheint, eine positive Neigung, sei es direct oder indirect, zu Gunsten der gleichmässigen Vertheilung vorhanden ist, so wird das Hinzufügen einer grösseren Menge des Lösungsmittels, nachdem die gleichmässige Vertheilung einmal erreicht ist, eine geringe oder gar keine Wirkung mehr haben, denn diese Neigung, welche bis zu diesem Punkt die Wirkung des Lösungsmittels unterstützt hat, wird jetzt derselben entgegenwirken und im Gegensatz zu einer solchen Neigung stehen, und bei der verhältnissmässig grossen Entfernung, in welcher die weiteren Lösungsmittelmoleküle zu wirken hätten, würden diese Moleküle wahrscheinlich gänzlich wirkungslos sein.

Ein Molekül, welches sich in dem beschriebenen Zustande befindet, würde selbstverständlich ebenso viel Freiheit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit besitzen, wie in dem vorher besprochenen

Falle, aber die dasselbe zusammensetzenden Atome würden überdies auch einen hohen Grad von Freiheit der Bewegung innerhalb des Moleküls haben; da sie in allen Richtungen gleichmässig angezogen werden, so werden sie ganz frei sein, sich in jeder beliebigen Richtung in Bewegung zu setzen, und ihre Bewegungen können eine beträchtliche Weite erreichen, wenn die Bedingungen bezüglich der Schnelligkeit, mit der die zwischen ihnen wirkenden Kräfte sich mit zunehmender Entfernung verändern, günstige sind; denn um die praktische Unabhängigkeit der Atome und damit den abnormen osmotischen Druck eines Salzmoleküls zu erklären, »ist es nun erforderlich«, wie Prof. Fitzgerald sagt<sup>1)</sup>, »dass der Raum, in welchem (die Atome) herumschwirren, klein ist im Vergleich mit der Entfernung, in welcher eine Veränderung der zwischen (ihnen) wirksamen Kräfte stattfindet«.

Atome, welche sich im Zustande derartiger Unabhängigkeit befinden, können bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung einer sehr kleinen äusseren Kraft auseinandergezogen werden, und wenn sie, nachdem sie so von einander entfernt sind, in die Nähe eines anderen Atomes kommen, das dem, von welchem sie fortgezogen sind, ähnlich ist, so werden sie sogleich in Verbindung mit demselben treten, und so wird also die Kraft, welche nothwendig ist, um ein Atom von seinem ursprünglichen Begleiter zu einem neuen, in seiner Nachbarschaft befindlichen überzuführen, sehr gering und die durch dieselbe geleistete Arbeit praktisch gleich Null sein, während, wenn die ursprünglich verbundenen Atome sich nicht in diesem Zustande der Unabhängigkeit befinden, die Anwendung einer Kraft von vielleicht unerreicherbarer Grösse erforderlich sein würde, um sie auseinanderzuziehen und sie zu veranlassen, ihre Begleiter zu wechseln. Atome in diesem Zustande erscheinen mithin geeignet zur Leitung des elektrischen Stromes und zur Bildung einer Grotthus'schen Kette, und wir finden in Folge dessen, dass gerade diejenigen Substanzen, welche sich in diesem Zustande befinden — diejenigen, welche den abnormen osmotischen Druck zeigen — Elektrolyte sind.

Ferner muss die elektrolytische Zersetzung, welche in einer gegebenen Zeit unter Anwendung einer gegebenen Kraft vor sich geht, der Anzahl der in dem gleichsam dissociirten Zustande befindlichen Moleküle, welche in einem gegebenen Moment vorhanden sind, direct proportional sein, und da der Ueberschuss des osmotischen Druckes über den normalen Werth gleichfalls der Zahl dieser Moleküle proportional ist, so folgt daraus, dass der osmotische Druck für schwache Lösungen, wenigstens jedenfalls annähernd, aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden kann. Kurz alle Berechnungen, welche stichhaltig sind unter der Annahme, dass die Atome im Molekül ab-

<sup>1)</sup> Brit. Assoc. Report 1890, 327.

solot unabhängig sind, werden auch dann stichhaltig sein, wenn man annimmt, sie befänden sich in dem hier beschriebenen Zustande.

Die praktische Unabhängigkeit der Atome von einander ist jedoch nach den entwickelten Ansichten nicht das Resultat einer Neigung derselben sich von einander zu trennen und mit »elektrischen« Ladungen von unbekannter Natur und unerklärlicher Herkunft zu vereinigen, indem das Wasser nur wie ein unthätiger leerer Raum wirkt, sondern sie ist directe Folge der Affinität der Substanz für Wasser; und wir können kaum ein stärkeres Argument zu Gunsten dessen, dass dies die wahre Ursache ist, haben, als den Umstand, dass Elektrolyte gerade die Substanzen sind, welche in der Regel sicherlich eine beträchtliche Affinität für Wasser besitzen, und welche sich mit demselben unter Bildung bestimmter Verbindungen vereinigen, während andererseits Nichtelektrolyte gerade diejenigen Substanzen sind, welche sich in der Regel nicht so verhalten.

Ich möchte darauf hinweisen, dass der Zustand, in welchem sich ein gelöstes Molekül der hier entwickelten Ansicht zu Folge befinden soll, genau derjenige Zustand ist, welcher nach Ansicht des Professor Lodge<sup>1)</sup> eine zufriedenstellende Erklärung für die Erscheinungen der Elektrolyse zu geben im Stande ist.

Da die Atome, welche ein Molekül bilden, in dem oben beschriebenen Zustande noch mit einer Kraft von beträchtlicher Grösse aneinander gefesselt sind, so können sie durch eine äussere Kraft wie z. B. durch eine geladene Elektrode nicht vollständig von einander getrennt werden, wenn nicht diese Kraft gleichfalls eine beträchtliche Grösse besitzt; in dem Raume einer Flüssigkeit, welche elektrolytisch wird, werden die Atome jedoch nicht in Freiheit gesetzt, sondern sie wechseln nur ihre Begleiter, und dieser Wechsel, welcher, wie wir annehmen müssen, continuirlich stattfindet selbst in einer Lösung, die sich unter normalen Bedingungen befindet, wird nur während der Elektrolyse gerichtet, sei es direct durch die Ladungen auf den Elektroden oder indirect durch die Atome, welche an den Elektroden aus den zersetzten Molekülen in Freiheit gesetzt werden.

Der Grad, bis zu welchem die Affinitätsladungen den einander berührenden Theilen zweier ein Molekül bildender Atome in der Nähe der Elektrode entzogen werden müssen, damit eine vollständige Zersetzung dieses Moleküls hervorgerufen wird, ebenso wie die verschiedenen Grade von Beweglichkeit der Ladungen auf verschiedenen Atomen, geben eine Erklärung für die Verschiedenheiten in der elektromotorischen Kraft, welche erforderlich ist, um in verschiedenen Fällen Elektrolyse zu veranlassen.

<sup>1)</sup> Brit. Assoc. Report 1887, 352.

Da die scheinbare Polarität verschiedener Atome gegen einander und auch gegen elektrische Kräfte nach den entwickelten Ansichten Verschiedenheiten in der Beweglichkeit der Ladungen auf den verschiedenen Atomen zugeschrieben wird, so folgt daraus, dass keine Elementarsubstanz (wo wir lediglich gleiche Atome haben) ein Elektrolyt sein kann, und folglich werden die gleichen Ionen, welche an den Elektroden in Freiheit gesetzt sind, sobald sie sich mit einander verbunden haben, der Wirkung der Elektroden entzogen und in dem gewöhnlichen Molecularzustand abgeschieden werden.

Es scheint mir auch wahrscheinlich, dass in einer Flüssigkeitsmasse, welche aus genau gleichen nichtelementaren Molekülen zusammengesetzt ist, keines derselben seine Residualaffinität durch seine Nachbarmoleküle hinreichend gesättigt hat, um die dasselbe bildenden Atome in jenen Zustand von Unabhängigkeit zu versetzen, welcher meiner Meinung nach für das Zustandekommen von elektrolytischer Leitfähigkeit nothwendig ist. Es ist richtig, dass homogene Flüssigkeiten in einzelnen Fällen Elektrolyte sind, aber wir müssen uns daran erinnern, dass das, was wir eine homogene Flüssigkeit nennen, sich in Wirklichkeit aus Molekülen zusammensetzt, die unter sehr verschiedenen Bedingungen der Temperatur und folglich auch der Beständigkeit stehen, und dass eine solche Flüssigkeit also weit davon entfernt ist, in Wirklichkeit homogen zu sein.

So sicher auch die Existenz eines Zusammenhanges zwischen elektrischen und chemischen Kräften scheinen mag, so macht doch unsere völlige Unkenntniss von der Natur der letzteren alle Vermuthungen in Betreff dieses Zusammenhanges nothwendigerweise vage und äusserst speculativ. In derartigen Fällen liefern jedoch Speculationen zuweilen fruchtbare Resultate, und es mag nicht ganz unnütz sein, die Aufmerksamkeit auf diejenigen Eigenschaften zu richten, welche geeignet erscheinen, eine Identität des Ursprungs der beiden in Rede stehenden Kräfte anzudeuten. Die chemische Affinität ist hier betrachtet worden als eine Kraft, die nach Art einer Ladung auf der Oberfläche der Atome haftet, diese Ladungen werden von der Materie angezogen, sie werden aber auch von einander auf moleculare Entfernungen hin angezogen, obgleich sie bei viel geringeren Entfernungen entweder eine gegenseitige abstossende Wirkung äussern oder von der Materie mit einer dergestalt gearteten Kraft angezogen werden mögen, dass dadurch dieselben Resultate hervorgerufen werden, welche eine gegenseitige Abstossung erzeugen würde. Solche Eigenschaften bei elektrischen Ladungen würden befähigt erscheinen, unter Annahme der Theorie von einem elektrischen Fluidum die meisten elektrischen Erscheinungen zu erklären. Die scheinbare Abstossung von gleichartig elektrisirten Körpern kann durch die Neigung der Ladungen, sich gleichmässig über die umgebende Materie zu vertheilen,

erklärt werden, eine Neigung, welche das Resultat der gegenseitigen Abstossung von an einander liegenden Theilen der Ladungen für einander oder von anderen Kräften (wie Anziehung für die Materie) ist, welche dieselbe Wirkung hervorrufen wie eine gegenseitige Abstossung, und diese gegenseitige Abstossung der Ladungen bei der unmittelbaren Berührung mit einander würde, selbst wenn sie eine reale und nicht nur scheinbare wäre, wie ich bereits oben erwähnt habe, keineswegs im Widerspruch mit der Vorstellung stehen, dass zwei Ladungen einander anziehen, wenn sie durch moleculare Entfernungen von einander getrennt sind. Die Möglichkeit, dass eine solche gegenseitige Anziehung bei diesen Entfernungen stattfindet, legt sogleich die Möglichkeit nahe, dass die elektrischen und die Affinitätsladungen in ihrer Art identisch seien, und eine solche Identität würde unsere Auffassung über die Art und Weise, in welcher Elektrizität chemische Zersetzung hervorrufen kann, sehr vereinfachen.

Die Dissociationstheorie versucht nicht eine Erklärung irgend welcher Art dafür zu geben, warum gewisse Klassen von Substanzen Elektrolyte und warum andere Nichtelektrolyte sind, noch auch versucht sie zu erklären, warum Körper, welche, wenn sie in Wasser gelöst sind, Elektrolyte sind, in anderen Lösungsmitteln Nichtelektrolyte darstellen. Die entwickelte Theorie giebt sicherlich eine allgemeine Erklärung für diese Eigenthümlichkeiten. Körper, welche einen nur geringen Werth von Residualaffinität besitzen, werden, wenn sie als gelöste Substanzen wirken, nicht durch irgend welche Substanz in den gleichsam dissociirten Zustand versetzt werden, und wenn sie als Lösungsmittel fungiren, so werden sie in der Regel nicht im Stande sein, selbst diejenigen Substanzen, welche in wässriger Lösung Elektrolyte sind, zu veranlassen, den Zustand anzunehmen, welcher zur elektrischen Leitfähigkeit nothwendig ist. Nun finden wir als eine selbstverständliche Thatsache, dass die Klasse von Körpern, welche nicht als Elektrolyte bildende Lösungsmittel wirken, dieselbe ist wie die Klasse von Substanzen, die selbst Nichtelektrolyte sind.

Wir können ferner auf Grund unserer Ansichten einige Einsicht bezüglich der Erklärung erlangen, warum organische Körper diese Klasse der Nichtelektrolyte, unorganische Körper dagegen die der Elektrolyte bilden. Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen ist unzweifelhaft die Leichtigkeit, mit welcher dieselben sich in fast jedem Grade von Complexität aufbauen lassen, ohne dass ein hinderlicher Grad von Unbeständigkeit der Verbindung zu Tage tritt, ausser wenn die verhältnissmässige Zahl der nicht aus Kohlenstoff bestehenden Atome im Molekül übermässig erhöht wird. Dies kann, worauf ich schon hingedeutet habe, eine Folge davon sein, dass die Affinität der Atome in solchen Verbindungen



fast vollständig gesättigt ist<sup>1)</sup>, und wir brauchen uns nur vorzustellen, dass die Beweglichkeit der Ladungen auf den Kohlenstoffatomen eine sehr grosse ist, um eine Erklärung für diese vollständige Sättigung, für die Beständigkeit der Verbindung und für ihr verhältnissmässig unthätiges Verhalten als Lösungsmittel sowohl wie auch als gelöster Körper zu erhalten. Diejenigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen wir erwarten sollten, dass sie den höchsten Werth von Residualaffinität entwickeln und daher in ihrem Verhalten den Elektrolyten am ähnlichsten sein werden, sind die, welche eine verhältnissmässig grosse Zahl von nicht aus Kohlenstoff bestehenden Atomen enthalten, besonders aber die, in welchen diese Atome indirect durch Vermittelung anderer nicht aus Kohlenstoff bestehender Atome mit dem Kohlenstoff verkettet sind; und es sind gerade solche Körper, speciell die Säuren, bei welchen wir finden, dass sie wie schwache Elektrolyte wirken und einen etwas abnormen osmotischen Druck geben.

Obleich die Beweglichkeit der Affinitätsladungen auf den Kohlenstoffatomen grösser sein mag als bei den Atomen irgend einer anderen Substanz, so zeigen doch, wie ich schon angedeutet habe, die Ladungen auf diesen anderen Atomen in verschiedenen Fällen verschiedene Grade von Beweglichkeit, und wenn wir annehmen, dass die Beweglichkeit in der Regel grösser ist bei Substanzen, welche wie der Kohlenstoff Nichtmetalle sind, als bei den Metallen, so erhalten wir eine Erklärung dafür, wie es kommt, dass eine Anzahl von nichtmetallischen Atomen in einem Salz etc. zusammengefesselt bleibt und durch die Wirkung des Lösungsmittels nicht getrennt wird, während die metallischen Atome nicht in dieser Weise zusammenhaften, sondern jedes für sich als ein gesondertes Radical oder Ion wirkt. Die verhältnissmässig grosse Zahl von vergasbaren Metallen, welche einatomige gasförmige Moleküle bilden, im Vergleich mit der zweiatomigen Natur der nichtmetallischen Gase, begünstigt die Ansicht, dass die Beweglichkeit der Ladungen auf den metallischen Atomen geringer ist, als die auf den nichtmetallischen Atomen, und wenn das so ist, so werden die Moleküle, welche sich aus diesen Metallatomen zusammensetzen, eine beträchtliche Menge von Residualaffinität besitzen, welche sie in den Stand setzen wird, moleculare Verbindungen mit anderen Molekülen von einer ähnlichen Natur zu bilden. Die grosse Zahl von solchen Verbindungen, welche wir kennen, während andererseits moleculare Verbindungen von Nichtmetallen praktisch unbekannt sind, unterstützt die Schlussfolgerung, dass es sich in der That so verhält.

---

<sup>1)</sup> Atomic Valency, S. 17.

Da der Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten hier mehr Unterschieden des Grades als der Art in den dieselben zusammensetzenden Atomen zugeschrieben wird, so sollten wir erwarten, dass die Grenzlinie zwischen den beiden Körperklassen keine absolut bestimmte sein werde, und sie scheint auch thatsächlich nicht so zu sein. Ebenso sollten wir erwarten, dass bei sehr grosser Verdünnung Nichtelektrolyte in einzelnen Fällen die Anzeichen eines abnorm grossen osmotischen Druckes zu geben beginnen werden; und auch hier haben neuere Arbeiten über solche Lösungen gezeigt, dass dies der Fall ist.

Die Erklärung, welche die auseinandergesetzten Ansichten für die Constanz der Neutralisationswärmen der Säuren und Alkalien geben, liegt auf der Hand. Vorausgesetzt, dass eine genügende Menge Wasser vorhanden ist, so haben wir die ganze Affinität z. B. von  $HR$  und  $M(OH)$  gesättigt, bevor sie mit einander gemischt sind, während wir nach ihrer Vermischung die gesammte Affinität von  $R$  und  $M$  vollständig gesättigt erhalten (was, wenn die Affinitätseinheiten, wie ich das glaube, in allen Fällen gleich sind, unabhängig wäre von der Natur von  $R$  und  $M$ ), und an Stelle von gesättigtem  $H$  und  $OH$  erhalten wir stets ein Molekül Wasser, was auch immer die Natur der Säure oder des Alkalis sein mag, vorausgesetzt natürlich, dass sie solche Körper sind, welche vollständig mit einander reagiren, d. h. welche Salze bilden, die in Wasser nicht dissociirt werden. Unter vollkommenen Bedingungen wird daher die Summe der Resultate stets dieselbe sein.

Ich will erwähnen, dass ich in meiner früheren Besprechung der thermischen Erscheinungen bei der Neutralisation<sup>1)</sup> den Schluss zog, es sei die Affinität von nur einem der Salzradicale, welche durch das Wasser vollständig gesättigt werde, dies jedoch gründete sich auf die Ansicht, dass die Affinitätsladungen der Atome in verschiedenen Fällen von verschiedener Grösse seien; wenn sie, wie ich das jetzt glaube, alle gleich sind, so ist keine solche Einschränkung nothwendig.

Dass Neutralisation und Bildung eines Salzes überhaupt stattfindet, muss dem Umstande zugeschrieben werden, dass die Wärme, welche bei der Bildung des Wassermoleküls entwickelt wird, grösser ist als diejenige, welche bei der Bildung von Hydroxyl plus der theilweisen Sättigung der Residualaffinität dieses Hydroxyls und der vollständigen Sättigung von der des Wasserstoffatoms der Säure entwickelt wird. Die Thatsache, dass das Hydroxyl als eine einzige Einheit wirkt und nicht durch die Einwirkung des Wassers in zwei gleichsam unabhängige Atome aufgespalten wird, beweist nach den vorliegenden Ansichten, dass seine gesammte Residualaffinität nicht

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Trans. 1887, 593.

durch das Wasser gesättigt wird, so dass die Atome in einem Wassermolekül leicht gesättigter sein können als die im Hydroxyl plus dem vollständig gesättigten Wasserstoff der Säure. Es sei bemerkt, dass Wasser wohl kaum als eine Verbindung von Hydroxyl mit Wasserstoff angesehen werden kann; wir haben keine Ursache, es anders anzusehen, denn als einen vollkommen symmetrischen Körper, in welchem die zwei Wasserstoffatome genau die gleiche Rolle spielen.

Die Anschauung, dass die Affinität zwischen den Atomen in irgend einem Molekül geschwächt werden muss durch die Verbindung dieses Moleküls mit einer andern Substanz, giebt uns sogleich eine einfache Erklärung jener zahlreichen Fälle, welche in letzter Zeit an das Licht gebracht worden sind, in denen zwei Substanzen, die in reinem Zustande nicht befähigt sind, mit einander in Reaction zu treten, diese Fähigkeit dennoch erlangen durch Einführung einer dritten Substanz (Wasser ist sehr oft diese erforderliche dritte Substanz), welche während der Reaction scheinbar unverändert bleibt. Diese dritte Substanz besitzt in jedem bis jetzt erforschten Falle, wie ich glaube, die Fähigkeit, mit einem der beiden Reagentien moleculare Verbindungen zu bilden und vermindert dadurch die Energie, mit welcher die Componenten dieses Reagens zusammengehalten werden. Ich bin der Meinung, dass die Ansichten betreffs der Natur von Lösungen, welche hier entwickelt worden sind, viel besitzen, was dieselben den Anhängern sowohl der chemischen als auch der Dissociationstheorie empfehlen muss. Sie befinden sich in vollständiger Uebereinstimmung mit der chemischen Theorie und mit allen Thatsachen, auf welchen dieselbe beruht, während sie mit der Dissociationstheorie so sehr im Einklang stehen, dass sie die Annehmbarkeit jeder Berechnung, welche auf der Vorstellung einer vollständigen Dissociation beruht, sichern und sogar kaum eine Aenderung der Bezeichnung in der Art und Weise, wie die Anhänger dieser Theorie die Thatsachen zum Ausdruck bringen, nothwendig machen; gleichzeitig schaffen sie die Nothwendigkeit bei Seite, diejenigen Theile der Dissociationstheorie zu acceptiren, welche selbst den stärksten Befürwortern derselben als Mangel erscheinen müssen; und es kommt noch hinzu, dass sie uns eine Erklärung für viele Thatsachen geben, welche bisher durch keine Theorie haben erklärt werden können.